Über Synthesen mit p-Phenylen-di-essigester und p-Phenylen-di-äthylamin

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

WILHELM MÜLLER

aus Wil (Kanton St. Gallen)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.

1937

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546701_0059

Über Synthesen mit p-Phenylen-di-essigester und p-Phenylen-di-äthylamin

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

WILHELM MÜLLER

aus Wil (Kanton St. Gallen)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.

1937

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *P. Ruggli.*

Basel, den 4. Juni 1937.

Prof. Dr. *H. Zickendraht,*
Dekan.

Herrn *Wilhelm Müller* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 4. Juni 1937 erlaubt, die verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

„*Über Synthesen mit p-Phenylen-di-essigester und p-Phenylen-di-äthylamin*"

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

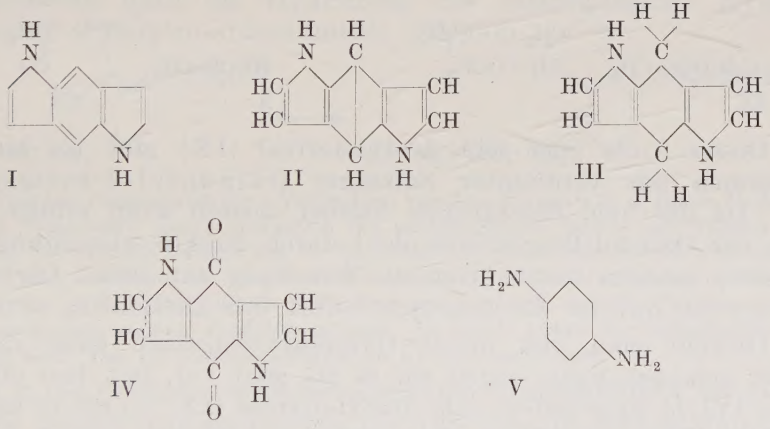
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XVIII, Fasciculus Tertius und Sextus, 1935, sowie Volumen XX, Fasciculus Secundus, 1937.

Über Synthesen mit p-Phenylen-di-essigester und p-Phenylen-di-äthylamin

Für die vorliegende Arbeit stellten wir uns die Aufgabe, Ringsysteme vom Typus des Benzo-di-pyrrols (I) darzustellen. Die Grundsubstanz, welche eine lineare Anellierung von zwei Pyrrolkernen mit einem Benzolkern enthält, ist bisher unbekannt und soll mit Rücksicht auf die p-stellung der beiden Stickstoffatome im Benzolkern lin.-p-Benzo-di-pyrrol genannt werden.

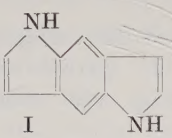
Einen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}N_2$ hat *O. Piloty*[1]) in einer Arbeit „Über die Konstitution der gefärbten Komponente des Blutfarbstoffes" als Muttersubstanz der Hämatopyrrolidinsäure formuliert. Das Pyrrindol (II) und seine Derivate werden von ihm in Analogie zum Anthracen gesetzt. *Piloty* und *Wilke*[2]) haben denn auch Derivate eines entsprechenden Dihydropyrrindols (III) und eines Pyrrindochinons (IV) dargestellt. Alle diese Körper können als anellierte Derivate des p-Phenylen-diamins (V) aufgefasst werden.



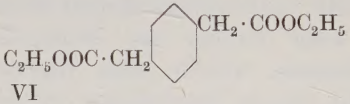
Ein dem in Frage stehenden analoges Ringsystem, das die beiden Stickstoffatome in m-Stellung im Benzolkern enthält, wurde schon vor längerer Zeit von *W. Davies* und *E. H. C. Hickox*[3]) erhalten und ist neuerdings auch von *P. Ruggli* und *B. B. Bussemaker*[4]) dar-

[1]) A. **377**, 314 (1912).
[2]) B. **46**, 1597 (1913).
[3]) Soc. **121**, 2640 (1922).
[4]) Helv. **7**, 613 (1935).

gestellt und näher beschrieben worden. Als Ausgangsmaterial diente der auf analoge Weise wie die m-Verbindung zugängliche p-Phenylen-diessigsäure-diäthylester (VI). Obwohl man die erforderlichen p-Xylylen-dihalogenide heute am billigsten durch Chlormethylierung des Benzylchlorids[1]) darstellen kann, sind wir vom p-Xylol ausgegangen, das in bekannter Weise in sein Dibrom-derivat und über das Dinitril in den p-Phenylen-diessigester (VI) übergeführt wurde.

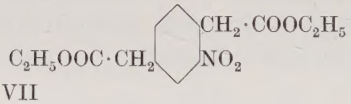


I

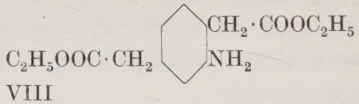


VI

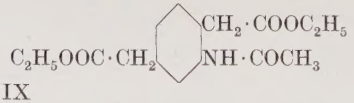
Das weitere Vorgehen erfolgt nun aber abweichend von der m-Reihe, indem man bei der p-Verbindung nicht durch direkte Dinitrierung die gewünschten Stellen besetzen kann. Es entsteht nur ein Mono-nitro-derivat (VII), dessen Darstellung immerhin den Vorteil bietet, dass keine Isomeren möglich sind, so dass man das Produkt in sehr guter Reinausbeute erhält. Durch Hydrierung entsteht daraus der 2-Amino-phenylen-1,4-diessigester (VIII).



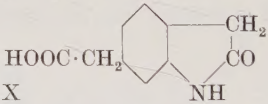
VII



VIII



IX



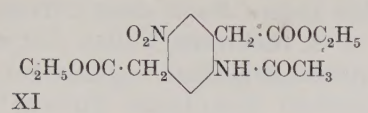
X

Dieses Amin oder sein Acetyl-derivat (IX) gibt bei kurzem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure Oxindolyl-6-essigsäure (X). Da die freie Estergruppe hierbei verseift wird, erfolgt wohl auch der Oxindol-Ringschluss nicht durch direkte Abspaltung von Alkohol, sondern unter primärer Verseifung zur freien Carboxylgruppe, die mit der Aminogruppe sofort den Lactamring schliesst.

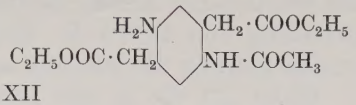
Obwohl man von dieser Oxindolyl-essigsäure ohne Zweifel weiter gelangen kann, zogen wir es bis jetzt vor, mit dem offenen Amin (VIII) zu arbeiten. Als Acetyl-derivat (IX) wurde es nitriert und die Nitro-verbindung (XI) erneut katalytisch zum 5-Amino-2-acetamino-phenylen-1,4-diessigester (XII) reduziert. Man kann nun diese Verbindung direkt oder nach erfolgter Acetylierung (XIII) zum „p-Doppel-oxindol" kondensieren, indem man sie mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Verseifung der Acetyl- und Estergruppen bildet sich das schön krystallisierte 2,6-Dioxo-

[1]) *S. Sabetay*, C. r. **192**, 1109 (1931); *R. Quelet*, Bl. [4] **53**, 222 (1933); *J. von Braun* und *Nelles*, B. **67**, 1094 (1934).

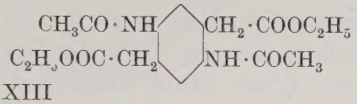
tetrahydro-lin. p-benzo-dipyrrol (XIV), das in seinen Eigenschaften der entsprechenden Verbindung der m-Reihe sehr ähnlich ist und gleichfalls einen hohen Zersetzungspunkt besitzt. Es ist schwerlöslich in organischen Lösungsmitteln, kann aber aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert werden; ausserdem löst es sich in wässrigen Alkalien und konzentrierten Mineralsäuren.



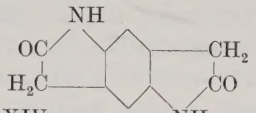
XI



XII

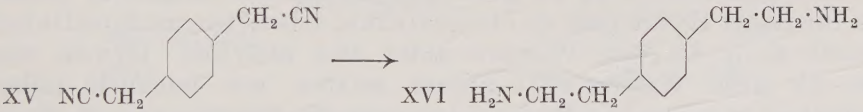


XIII



XIV

Die Darstellung der für die biologische Chemie wichtigen Phenäthylamine $Ar \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ ist in den letzten Jahren von mehreren Autoren unter Verwendung verschiedener Methoden bearbeitet worden, wobei man namentlich auf Verbesserung der Ausbeute Wert legte. Zur Fortsetzung unserer Arbeiten über Pyrrol- und Pyridin-Ringschlüsse benötigten wir eine gute Darstellungsmethode für doppelseitige Phenäthylamine, d. h. für das Phenylen-3, 3′-di-äthylamin oder ω, ω'-Di-(aminoäthyl)-benzol (XVI). Wir verwendeten dazu die Hydrierung des entsprechenden Xylylendicyanids (Phenylen-di-acetonitril) (XV).



Von den Diaminen ist die o-Verbindung von *Zanetti*[1]) sowie *J. v. Braun, O. Kruber* und *E. Danzinger*[2]) durch Reduktion des entsprechenden Nitrils mit Natrium und Alkohol, von letzteren Autoren mit 18—20% Ausbeute neben andern Produkten erhalten worden. Das m-Diamin ist von *J. von Braun, Karpf* und *Garn*[3]) auf gleichem Wege mit 5—6%, von *A. F. Titley*[4]) mit 10—15% Ausbeute dargestellt worden. Daneben wurden grössere Mengen anderer Produkte gebildet, die durch Abbau der Seitenketten entstanden sind. Das p-Phenylen-di-äthylamin ist noch unbekannt.

Um die Bildung von Nebenprodukten einzuschränken, benutzten wir die katalytische Hydrierung der Dinitrile mit Nickelkatalysator. Die Hydrierung von Nitrilen mit Nickel ist von *H. Rupe*[5]), *G. Mignonac*[6]), *J. von Braun*[7]) und ihren Mitarbeitern an zahlreichen

[1]) G. **22**, II, 511 (1892).
[2]) B. **49**, 2642 (1916).
[3]) B. **53**, 98 (1920).
[4]) Soc. **1926**, I, 508.
[5]) Helv. **5**, 937 (1922); **6**, 865, 880 (1923); **7**, 1023 (1924); **8**, 338, 832, 838 (1926); **10**, 859 (1927); **12**, 637 (1929); **13**, 457 (1930).
[6]) C. r. **171**, 114 (1920); Bl. [4] **35**, 671 (1924); Ann. chim. [11] **2**, 231 (1934).
[7]) B. **56**, 1988 (1923).

Beispielen untersucht worden. Die Ergebnisse von *H. Rupe* zeigen, dass in grösserem Masse sekundäre Amine gebildet werden; gerade aus Nitrilen vom Typus des Benzylcyanids entstehen sie oft fast ausschliesslich. Anderseits beobachteten *J. von Braun, Blessing* und *Zobel* bei Hydrierungen unter 20 Atm. Druck, dass die Ausbeute je nach Lösungsmittel und Konzentration zugunsten des primären oder sekundären Amins beeinflusst werden kann. Nach einer Privatmitteilung von Herrn *H. Rupe* konnte er in mehreren Fällen durch Druckerhöhung die Bildung sekundärer Amine erheblich begünstigen.

Ohne auf die in der Literatur wiederholt diskutierte Theorie[1]) des Vorganges näher einzugehen, lässt sich sagen, dass die bei der Hydrierung der Nitrile zunächst auftretende Aldimstufe $R \cdot CH{=}NH$ und ihr weiteres Verhalten das Entscheidende ist. Für die Synthese primärer Amine kommt es darauf an, diese Stufe möglichst rasch weiter zu hydrieren, da sie sonst durch direkte Kondensation mit bereits gebildetem primären Amin oder nach Spaltung zum Aldehyd durch Kondensation mit Amin zur *Schiff*'schen Base und weitere Hydrierung in das sekundäre Amin $R \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot R$ übergehen kann.

Eine Bildung von sekundärem Amin wäre bei unserem zweiwertigen Nitril besonders störend, weil sie unter Umständen zur Bildung hochmolekularer Körper der Struktur

$$\cdots\!-\!NH\cdot CH_2\cdot CH_2[\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2]_x\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2-\!\cdots$$

führen könnte.

In dem Bestreben, die gefährliche Aldimstufe möglichst schnell im Sinne der Hydrierung zu überschreiten, arbeiteten wir möglichst rasch d. h. in der Wärme unter dem starken Druck von 70—75 Atm. Wasserstoff. Ferner setzten wir reichlich (alkoholisches) Ammoniak[2]) zu. Legt man die Theorie von *H. Rupe* zugrunde (Spaltung des Aldims zu Aldehyd und Ammoniak), so kann das Ammoniak diese Spaltung nach dem Massenwirkungsgesetz zurückdrängen, aber auch bei anderer Auffassung, etwa im Sinne der Gleichung von *Ch. Ritter*[3]), muss Ammoniak günstig wirken. *H. Rupe* konnte die Bildung primärer Amine durch Phenylhydrazin-Zusatz begünstigen.

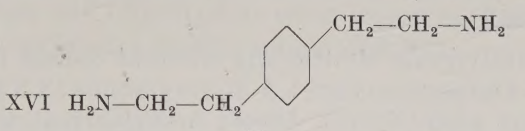
Wir erhielten nach dieser Methode die bisher unbekannte p-Verbindung (XVI) in einer Ausbeute von 57% der Theorie. Sie erstarrt nach der Destillation restlos zu einer farblosen Krystallmasse und zeigt den Smp. 36°. Das Diamin wurde durch die üblichen

[1]) Vgl. die Zusammenfassung in der Thèse von *Ch. Ritter*, Strasbourg 1927. Wir haben den Eindruck, dass die Möglichkeit der verschiedenen Reaktionswege wohl vorwiegend eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeiten ist.

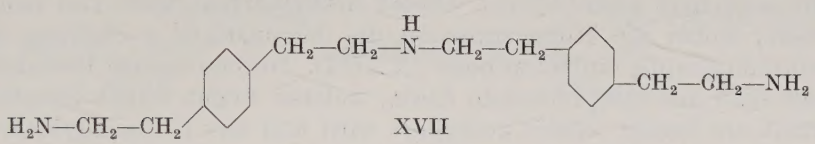
[2]) Der Zusatz von Ammoniak wurde zuerst von *G. Mignonac* empfohlen. Vgl. E. P. 282 083, F. P. 638 550 und 647 090, C. **1929**, I, 1046, 1613, 1742.

[3]) Thèse Strasbourg 1927, S. 16.

Derivate näher gekennzeichnet, vgl. den experimentellen Teil. Der Destillationsrückstand ist eine ebenfalls stark basische Substanz, die sich über das Chlorhydrat reinigen lässt und nach der Analyse ein durch Vereinigung zweier Molekeln unter Austritt von Ammoniak entstandenes secundäres Amin (XVII) ist.

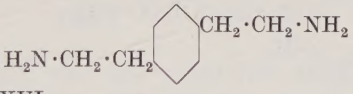


XVI

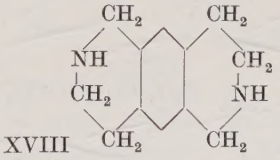


XVII

Die naheliegende Möglichkeit, durch Kondensation des p-Phenylen-di-äthylamins (XVI) mit Aldehyden, etwa mit Formaldehyd, zu einem hydrierten „doppelten Isochinolin“ (XVIII) zu gelangen, hat sich bisher noch nicht verwirklichen lassen[1]). Wo solche Ringschlüsse an einfachen Phenäthylaminen bisher gut gelangen, war die Verkettungsstelle am Benzolkern durch eine p-ständige Oxy-, Methoxy- oder Methylen-dioxygruppe aktiviert; ohne dieses Hilfsmittel verlaufen solche Reaktionen bekanntlich schwieriger.

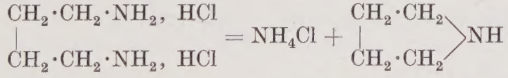


XVI



XVIII

Es war die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit, statt dessen o-Amino- bzw. Diamino-derivate des p-Phenylen-di-äthylamins (II) darzustellen, um neue Ausgangsmaterialien für Ringschlüsse zu gewinnen. Bekanntlich geht ja z. B. Tetramethylendiamin nach *Ladenburg*[2]) beim Erhitzen seines Chlorhydrates unter Abspaltung von Salmiak in Pyrrolidin über:



Analoge Reaktionen könnten bei Angliederung geeigneter Gruppen wie $—CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ und $—NH_2$ in o-Stellung an einen Benzolkern zu Indolinen führen.

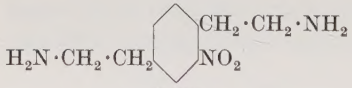
---

[1]) Die bisherigen Versuche werden in der Dissertation von *W. Müller*, Basel 1937, beschrieben.

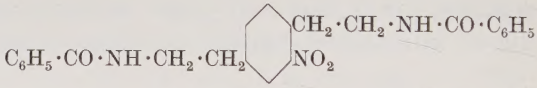
[2]) *Ladenburg*, B. **20**, 442 (1887). Ähnliche Reaktionen: *Ladenburg*, B. **18**, 3100 (1885); *Ladenburg* und *Sieber*, B. **23**, 2727 (1890); *Tafel* und *Neugebauer*, B. **23**, 1546 (1890); *Konowalow* und *Wojnitsch-Sjanoshenski*, C. **1905**, II, 830.

Die Nitrierung des p-Phenylen-di-äthylamins (XVI) wurde zuerst, wie üblich, an seinen Acylderivaten untersucht; besser geeignet war das prächtig krystallisierte Sulfat der Base. Es gibt mit Nitriersäure das 2-Nitro-phenylen-1,4-di-äthylamin (XIX), das ebenfalls als Sulfat isoliert wird. Es bildet ein schön krystallisierendes Dibenzoyl-derivat (XX).

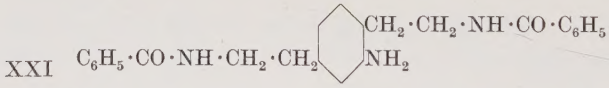
Durch katalytische Hydrierung entsteht daraus das Di-benzoylderivat des 2-Amino-phenylen-1,4-di-äthylamins (XXI), welches nunmehr acetyliert wird (XXII). Dieses Acetylderivat wird von neuem nitriert, wobei die Nitrogruppe in die begünstigte p-Stellung zur Acetaminogruppe eintreten muss (XXIII). Durch erneute Reduktion erhält man das entsprechende Amin, welches wegen seiner Empfindlichkeit am besten wieder acetyliert wird und das Di-benzoylderivat des 2,5-Di-acetamino-phenylen-1,4-di-äthylamins (XXIV) in weissen Nädelchen ergibt. Durch milde Verseifung mit alkoholischer Salzsäure werden nur die Benzoylgruppen abgespalten (XXV), durch totale Verseifung mit rauchender Salzsäure im Rohr erhält man schliesslich das Tetra-chlorhydrat des 2,5-Diamino-phenylen-1,4-di-äthylamins (XXVI).



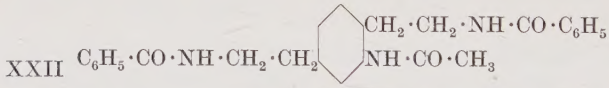
XIX



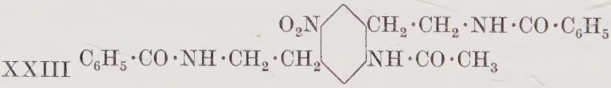
XX



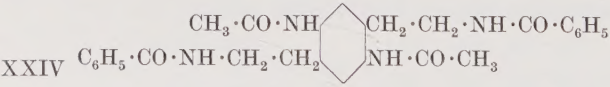
XXI



XXII



XXIII



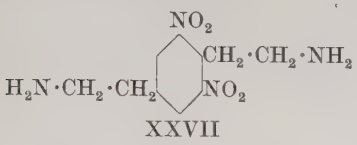
XXIV

XXV

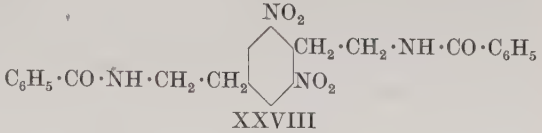
XXVI

Führt man die Nitrierung des p-Phenylen-di-äthylamins (XVI) als Sulfat in der Wärme aus, so gelangt man direkt zu einer Dinitroverbindung (XXVII), deren Nitrogruppen in m-Stellung zu einander und beide in o-Stellung zu einer der Amino-äthyl-Gruppen stehen.

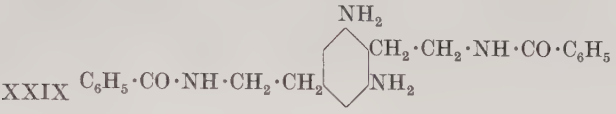
Das Di-benzoylderivat dieser Verbindung (XXVIII) führte bei der Reduktion der Nitrogruppen zum entsprechenden Diamin (XXIX) und nach Acetylierung zum 1,4-Di-(benzoyl-amino-äthyl)-2,6-di-acetamino-benzol (XXX), also in eine mit der ersteren isomere Reihe. Auch hier erhielt man durch totale Verseifung der Acylgruppen mit rauchender Salzsäure das Chlorhydrat eines isomeren Tetramins, des 2,6-Diamino-phenylen-1,4-di-äthylamins (XXXI).



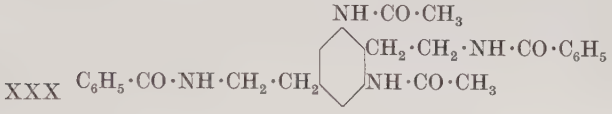
XXVII



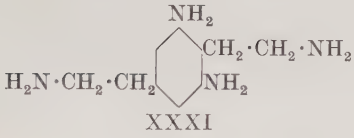
XXVIII



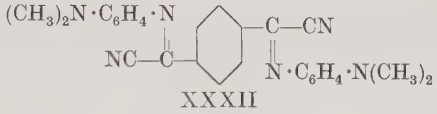
XXIX



XXX



XXXI



XXXII

Damit war die gestellte Aufgabe in zwei Reihen gelöst. Die bis jetzt durchgeführten Versuche, mit den Tetraminen XXVI oder XXXI unter Abspaltung von Ammoniak Ringschlüsse zu Indolinen im Sinne der Synthese von *Ladenburg* auszuführen, sind bei der Anwendung der bisher üblichen Arbeitsmethoden auf Schwierigkeiten gestossen. Die Methodik der Reaktion soll daher zunächst an einfacheren Modellsubstanzen geprüft werden.

Erwähnt sei schliesslich noch die Kondensation des p-Xylylendicyanids (XV) mit zwei Molekeln p-Nitroso-dimethylanilin, welche zum Bis-dimethylamino-anil XXXII führte. Diese Substanz sollte bei der Hydrolyse das Terephtaloyl-dicyanid $NC \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CN$ geben, welches von *G. Blackstock*[1]) aus Terephtaloylchlorid nach *Claisen*'s Methode oder durch Erhitzen mit Quecksilbercyanid erhalten und als braunes unverseifbares Pulver von hohem Zersetzungspunkt beschrieben wurde. Die Einwirkung von Mineralsäuren bewirkte bei unserer Substanz aber nur eine Zerlegung in Terephtalsäure und Blausäure.

[1]) Am. Soc. **34**, 1080 (1912); C. **1912**, II, 1022.

Experimenteller Teil.

p-Phenylen-diessigsäure-diäthylester (VI).

ω, ω'-Dibrom-p-xylol wurde nach *E. F. J. Atkinson* und *J. F. Thorpe*[1]) durch Bromieren von 100 g reinem p-Xylol mit 306 g Brom bei 140° dargestellt. Das Zutropfen geschah innerhalb von 3 Stunden derart, dass die Temperatur nicht wesentlich über 140° stieg und sich im Kühler keine Bromtropfen kondensierten. Zur Reinigung erwies sich zunächst eine Destillation des gesamten Bromierungsgemisches im Vakuum als zweckmässig, wobei etwas braunes Harz zurückblieb. Durch Verreiben des Destillats mit 400 cm³ kaltem Petroläther wurde das Monobrom-xylol gelöst und der feste Rückstand von Di- und Tribrom-xylol abgesaugt. Durch Auskochen dieses Rückstandes mit 200 cm³ Petroläther wurde das Tribrom-xylol gelöst und das ungelöste Dibrom-xylol nochmals mit 50 cm³ heissem Petroläther nachgewaschen. Das Dibrom-xylol wurde aus 1 Liter Benzin umkrystallisiert.

Die Aufarbeitung ergab in Prozent der Theorie 20,1% Monobrom-xylol (50 g, Smp. 33°), 44% Dibrom-xylol (110 g, Smp. 142,5°) und 15,6% Tribrom-xylol (39 g, Smp. 115°). Die Schmelzpunkte waren also nur um 1 bis 2° zu niedrig; die Ausbeute lag etwas mehr zu Gunsten des gewünschten Dibrom-xylols als beim Versuch der genannten Autoren.

Das p-Phenylen-diacetonitril (p-Xylylen-dicyanid) ist von mehreren Autoren beschrieben worden. Wir hielten uns an die Vorschrift von *A. F. Titley*[2]); die höchste Ausbeute von 70% haben wir allerdings nie erreicht, da ein erheblicher Teil in Form des bekannten amorphen Nebenproduktes verloren geht. Erhalten wurden 40 g oder 61,5% der Theorie vom Smp. 95° (statt 96°).

p-Phenylen-diessigsäure-diäthylester wurde nach *S. Sabetay*[3]) dargestellt, indem 30 g des Dinitrils in 400 cm³ mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol gelöst und unter weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff eine Stunde auf dem Wasserbad gekocht wurden. Nach Erkalten wurde der Ester mit Wasser gefällt und in weissen verfilzten Nadeln vom Smp. 57° (statt 58°) erhalten; Ausbeute 35 g oder 73% der Theorie.

2-Nitro-phenylen-1,4-diessigsäure-diäthylester (VII).

20 g konz. Schwefelsäure werden in einer Kältemischung auf −10° gekühlt und allmählich 10 g Ester darin aufgelöst. Unter gutem Rühren werden vorsichtig 45 g einer Mischung von gleichen Gewichtsmengen konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (d = 1,52) zugetropft. Besonders am Anfang muss der Zusatz sehr langsam erfolgen, so dass die Temperatur nicht über 0° steigt, da sonst die Ausbeute infolge Verharzung schlecht wird.

Nach beendeter Reaktion lässt man 10 Minuten stehen und giesst auf 1 kg Eis. Hierbei fällt das helle, zunächst etwas schmierige Nitroprodukt aus, das nach einigem Stehen erstarrt. Es wird abgesaugt und zur Entfernung von Salpetersäure mit wenig Sodalösung verrieben, mit Äther aufgenommen, abgetrennt und der Äther abdestilliert. Das zunächst ölige, beim Erkalten fest werdende Produkt ist nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein. Farblose Nadeln vom Smp. 49,5°, gut löslich in Alkohol und Benzol,

[1]) Soc. **91**, 1698 (1907); vgl. auch *A. F. Titley*, Soc. **1926**, 514.
[2]) Soc. **1926**, 515.
[3]) C. r. **192**, 1109 (1931).

sehr leicht in Äther und Chloroform. Die Reinausbeute beträgt 11,4 g oder 96% der Theorie.

4,038 mg Subst. gaben 8,457 mg CO_2 und 2,108 mg H_2O
6,342 mg Subst. gaben 0,281 cm³ N_2 (18,3°, 728 mm)
$C_{14}H_{17}O_6N$ Ber. C 57,00 H 5,75 N 4,75%
Gef. „ 57,12 „ 5,84 „ 4,88%

2-Amino-phenylen-1,4-diessigsäure-diäthylester (VIII).

Die Herstellung erfolgte durch katalytische Reduktion der oben beschriebenen Nitroverbindung. 40 g Nitro-phenylen-diessigester wurden in 75 cm³ Essigester gelöst und mit 150 cm³ Alkohol und 20 cm³ Wasser versetzt. Nach Zusatz von 40 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* wurde mit Wasserstoff von geringem Überdruck geschüttelt, wobei innerhalb 14 Stunden 9,15 L Wasserstoff aufgenommen wurden. Die für die Reduktion der Nitrogruppe berechnete Menge beträgt 9,10 L. Nach beendeter Reaktion wurde der Katalysator abgesaugt und mit 50 cm³ Alkohol gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden abdestilliert; das Amin hinterblieb dabei als öliger Rückstand, der beim Erkalten zu einer nahezu farblosen festen Masse erstarrte. Die Ausbeute betrug 35 g oder 97% der Theorie. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden farblose Nadeln vom konstanten Smp. 46,5° erhalten.

3,725 mg Subst. gaben 8,726 mg CO_2 und 2,455 mg H_2O
8,557 mg Subst. gaben 0,408 cm³ N_2 (17,7°, 748 mm)
$C_{14}H_{19}O_4N$ Ber. C 63,5 H 7,1 N 5,3%
Gef. „ 63,4 „ 7.3 „ 5,4%

Das Amin löst sich sehr leicht in Äther, Chloroform und Äthylalkohol; etwas schwerer löslich ist es in Methylalkohol und Petroläther. Mit Pikrinsäure fällt ein sehr schönes gelbes Pikrat aus. Für die meisten weiteren Verarbeitungen ist es übrigens günstig, das rohe Amin direkt zu acetylieren und das bequemer isolierbare Acetylderivat weiter zu verarbeiten.

2-Acetamino-phenylen-1,4-diessigsäure-diäthylester (IX).

10 g Aminoverbindung werden mit 20 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt, wobei die Substanz unter Selbsterwärmung auf etwa 60° in Lösung geht. Aus der rot gewordenen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Acetylderivat in farblosen Blättchen ab, die sich in trockenem Zustand nicht mehr verfärben. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol beträgt die Ausbeute 10,5 g oder 91% d. Th. Blendend weisse Blättchen vom Smp. 96,5°, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Äthylalkohol, leicht löslich auch in Methylalkohol und Petroläther.

4,361 mg Subst. gaben 10,081 mg CO_2 und 2,721 mg H_2O
7,740 mg Subst. gaben 0,311 cm³ N_2 (16,3°, 749 mm)
$C_{16}H_{21}O_5N$ Ber. C 62,65 H 6,98 N 4,58%
Gef. „ 62,54 „ 6.84 „ 4,56%

Oxindolyl-6-essigsäure (X).

5 g 2-Amino-phenylen-1,4-diessigsäure-diäthylester werden in 10 cm³ 10-proz. Salzsäure heiss gelöst, 2 Minuten lang gekocht und weitere 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Schon in der Wärme scheiden sich schwach rötlich gefärbte Krystalle aus, deren Menge sich beim Erkalten noch etwas vermehrt. Sie werden abgesaugt und aus Äthylalkohol umkrystallisiert, wobei nahezu farblose bis schwach gelbliche Nädelchen vom Smp. 250° erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 2,4 g, entsprechend 93% d. Th. Die Substanz ist chlorfrei. Sie löst sich in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol, aber auch in verd. Natronlauge oder Ammoniak und wird durch Ansäuern aus diesen Lösungen wieder gefällt. Namentlich bei Verwendung von Ammoniak und Essigsäure erhält man schön ausgebildete Krystalle. Auch in warmer konz. Salzsäure ist die Substanz löslich und wird durch Verdünnen mit Wasser zurückerhalten.

4,175 mg Subst. gaben 9,591 mg CO_2 und 1,798 mg H_2O
4,490 mg Subst. gaben 0,291 cm³ N_2 (18°, 749 mm)
$C_{10}H_9O_3N$ Ber. C 62,83 H 4,71 N 7,33%
Gef. „ 62,67 „ 4,82 „ 7,34%

Die Substanz bildet nahezu farblose Nadeln oder Spiesse, oft in rosettenförmiger Anordnung.

Will man das Präparat ausgehend vom acetylierten Amin bereiten, so muss man konz. Salzsäure und längere Reaktionsdauer anwenden. Man löst 5 g in 20 cm³ konz. Salzsäure und erwärmt 1½ Stunden auf dem Wasserbad. Nach Verdünnen mit 50 cm³ Wasser lässt man erkalten, worauf die Oxindolyl-essigsäure in ziemlich grossen Nadeln auskrystallisiert.

5-Nitro-2-acetamino-phenylen-1,4-diessigsäure-diäthylester (XI).

In 25 cm³ konz. Salpetersäure, welche auf — 5° gekühlt sind, werden nach und nach 8 g Acetamino-phenylen-diessigester eingetragen. Die Temperatur soll dabei nicht über 0° steigen. Nachdem die ganze Menge eingetragen ist, wird das Reaktionsgemisch noch etwa 15 Minuten ohne Kühlung sich selber überlassen. Dann wird die Lösung in 1½ Liter Eiswasser eingegossen, wobei sich augenblicklich ein gelber, zunächst noch schmieriger Körper abscheidet, der nach zweistündigem Stehen vollkommen erstarrt. Er wird abgesaugt und getrocknet; die Ausbeute beträgt 8,75 g Rohprodukt oder 95% der Theorie. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ist das Produkt völlig rein und bildet nahezu farblose Nadeln vom Smp. 118°. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol.

5,071 mg Subst. gaben 10,179 mg CO_2 und 2,547 mg H_2O
7,003 mg Subst. gaben 0,507 cm³ N_2 (18,8°, 741 mm)
$C_{16}H_{20}O_7N_2$ Ber. C 54,55 H 5,68 N 7,96%
Gef. „ 54,75 „ 5,62 „ 8,09%

5-Amino-2-acetamino-phenylen-1,4-diessigsäure-diäthylester (XII).

10 g des oben beschriebenen Nitrokörpers wurden in 80 cm³ Essigester gelöst und nach Zugabe von 100 cm³ Alkohol und 20 cm³ Wasser in Gegenwart von 20 g Nickelkatalysator 4 Stunden lang hydriert. Der Katalysator wurde abgesaugt und mit 200 cm³ Alkohol ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden nun auf dem Wasserbad abdestilliert, wobei das Aminoderivat als zunächst öliger Rückstand hinterblieb, der beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Die Substanz wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt und bildete farblose warzenförmige Krystallaggregate vom Smp. 142°. Sie ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol sowie in verd. Salzsäure.

4,825 mg Subst. gaben 10,510 mg CO_2 und 3,062 mg H_2O
5,704 mg Subst. gaben 0,457 cm³ N_2 (21,5°, 733 mm)
$C_{16}H_{22}O_5N_2$ Ber. C 59,6 H 6,9 N 8,7%
Gef. „ 59,4 „ 7,1 „ 8,8%

2,5-Di-acetamino-phenylen-1,4-diessigsäure-diäthylester (XIII).

Die Acetylierung des oben beschriebenen Produktes (XII) erfolgte durch Lösen von 2 g in 5 cm³ Essigsäure-anhydrid und gelindes Erwärmen. Nach einiger Zeit begann das Acetylderivat auszukrystallisieren; es bildete blendend weisse, verfilzte Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 234° zeigten. Sie sind leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol. Sie lösen sich auch in konz. Salzsäure, wahrscheinlich unter Verseifung.

3,998 mg Subst. gaben 8,703 mg CO_2 und 2,437 mg H_2O
4,253 mg Subst. gaben 0,311 cm³ N_2 (20°, 733 mm)
$C_{18}H_{24}O_6N_2$ Ber. C 59,34 H 6,59 N 7,69%
Gef. „ 59,37 „ 6,82 „ 7,92%

2,6-Dioxo-tetrahydro-lin. p-benzo-dipyrrol (XIV, „p-Doppel-oxindol").

1 g 2,5-Di-acetamino-phenylen-1,4-diessigsäure-diäthylester (XIII, oder der entsprechende Amino-acetamino-körper XII) werden in 5 cm³ konz. Salzsäure gelöst und eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Während dieser Zeit beginnt das „p-Doppeloxindol" in schönen glänzenden Nadeln auszukrystallisieren. Man lässt nun erkalten, saugt ab, wäscht das Produkt mit Wasser und trocknet es auf dem Wasserbad.

Es bildet hellgraue Nadeln, die sich bei etwa 285—290° zersetzen. Sie sind in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Auch in Eisessig lösen sie sich nur wenig, können aber aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert werden. 50-proz. Natronlauge löst die Substanz mit orangeroter Farbe und bildet nach einiger Zeit einen Niederschlag. Auch in Ammoniak ist der Körper löslich; die rote Farbe vertieft sich beim Kochen. Auch in

konz. warmer Salzsäure ist sie löslich und wird durch Verdünnen wieder gefällt.

4,989 mg Subst. gaben 11,729 mg CO_2 und 1,904 mg H_2O
3,761 mg Subst. gaben 0,4920 cm³ N_2 (20°, 743 mm)
$C_{10}H_8O_2N_2$ Ber. C 63,83 H 4,26 N 14,90%
Gef. „ 64,12 „ 4,27 „ 14,90%

p-Phenylen-di-äthylamin (Formel XVI).

40 g p-Xylylen-dicyanid[1]) wurden in 400 cm³ mit Ammoniak gesättigtem absolutem Alkohol mit 40 g Nickelkatalysator ähnlich wie in der m-Reihe, aber in einer grösseren Bombe hydriert. Der Anfangsdruck von 75 Atm. stieg beim Anheizen kurz auf 78 Atm. Als nach 2¼ Stunden die Temperatur von 100° erreicht war, war der Druck bei 64 Atm. (kalt 47 Atm.) bereits konstant geworden.

Nachdem das Filtrat bei 10 mm von Alkohol befreit war, ergab die weitere Destillation bei 3 mm 24 g Destillat, das vollkommen konstant bei 130° überging und nach einigen Stunden vollständig zu einer farblosen eisblumenartigen Krystallmasse vom Smp. 36° erstarrte. Ausbeute 57% der Theorie.

4,550 mg Subst. gaben 12,238 mg CO_2 und 4,029 mg H_2O
2,874 mg Subst. gaben 0,413 cm³ N_2 (17°, 744 mm)
$C_{10}H_{16}N_2$ Ber. C 73,17 H 9,76 N 17,08%
Gef. „ 73,33 „ 9,90 „ 17,28%

Der nicht destillierbare Rückstand wog 15 g und besteht aus einem dickflüssigen, dunkelbraunen Öl, das mit Alkohol mischbar ist und mit alkoholischer Salzsäure ein festes hellbraunes Chlorhydrat gibt. Der Stickstoffwert des rohen Chlorhydrates wie der Platinwert des Platinsalzes wiesen hier wie in der m-Reihe auf ein sekundäres Amin hin.

Das mit alkoholischer Salzsäure bereitete Chlorhydrat des Diamins wird beim Umlösen aus wässrigem Alkohol in glänzenden Blättchen erhalten, die sich erst über freier Flamme zersetzen. In Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

$C_{10}H_{16}N_2$, 2 HCl Ber. N 11,82 Gef. N 11,59%

Das schwerlösliche gelbe Platinsalz beginnt sich bei 280° zu schwärzen.

$C_{10}H_{18}N_2Cl_6Pt$ Ber. Pt 33,97 Gef. Pt 33,79%

Das in wässriger Lösung dargestellte gelbe krystalline Pikrat zeigt den Zersp. 246°.

Das Dibenzoyl-derivat bildet feine weisse Nädelchen vom Smp. 225°.

4,554 mg Subst. gaben 0,298 cm³ N_2 (17,1°, 748 mm)
$C_{24}H_{24}O_2N_2$ Ber. N 7,52 Gef. N 7,58%

Das Di-acetylderivat wurde durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Essigsäure-anhydrid dargestellt; aus Alkohol farblose glänzende Nadeln vom Smp. 210°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

4,702 mg Subst. gaben 0,456 cm³ N_2 (16,9°, 745 mm)
$C_{14}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 11,29 Gef. N 11,20%

[1]) Dargestellt nach *Titley*, Soc. **1926**, 515.

Sulfat des p-Phenylen-di-äthylamins.

5 g p-Phenylen-di-äthylamin[1]) werden in 10 cm³ Alkohol gelöst und unter starker Kühlung mit einer gut vorgekühlten Mischung von 8 g konz. Schwefelsäure und 12 cm³ Alkohol versetzt. Unter vorübergehender starker Erwärmung scheidet sich das Sulfat als weisse Krystallmasse ab; nach dem Erkalten wird der Krystallbrei abgesaugt und mit 20 cm³ Alkohol gewaschen. Ausbeute 11 g.

Für die weitere Verarbeitung ist das Sulfat rein genug, doch kann es aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und in blendend weissen glänzenden Blättchen vom unscharfen Smp. 210° erhalten werden. Leicht löslich in Wasser und konz. Schwefelsäure, unlöslich in organischen Medien. Nach der Titration mit Bariumhydroxydlösung liegt das beiderseitig saure Sulfat vor.

Sulfat des 2-Nitro-phenylen-1,4-di-äthylamins (XIX).

10 g des soeben beschriebenen Sulfates werden in 20 g konz. Schwefelsäure gelöst und unter Rühren mit einer Mischung von 4,1 g Salpetersäure ($d = 1{,}52$) und 20 g konz. Schwefelsäure in kleinen Portionen versetzt. Der erste Tropfen bewirkt eine orangerote Färbung; nach Zusatz der Hälfte der Nitriersäure beginnt die Masse etwas zu schäumen und erwärmt sich weiterhin von selbst auf 95°. Zum Schlusse entfärbt sich die Lösung wieder vollständig. Sie wird noch 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und erkalten gelassen.

Nach zwei Stunden verdünnt man unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung mit 100 cm³ Alkohol, wobei sich das Sulfat des Nitrokörpers in farblosen feinen Nädelchen abscheidet; Ausbeute 10,5 g. Beim Umlösen aus 50-proz. Alkohol erhält man schöne Nadeln.

$C_{10}H_{15}O_2N_3$, 2 H_2SO_4 Ber. N 10,37 Gef. N 10,42%

Di-benzoylderivat des 2-Nitro-phenylen-1,4-di-äthylamins (XX).

3 g Sulfat des beschriebenen Nitrokörpers werden in 30 cm³ Wasser gelöst und tropfenweise mit gesättigter Bariumhydroxydlösung versetzt, bis ein weiterer Tropfen keine Trübung mehr hervorruft. Dann giesst man durch ein Filter, versetzt mit 3,5 g Benzoylchlorid und 5 cm³ konz. Natronlauge. Beim Schütteln scheidet sich das Di-benzoylderivat in reiner Form als weisser fester Körper ab, der nach einigen Stunden abfiltriert und durch Verreiben mit verdünnter Sodalösung und Wasser gut gewaschen wird. Ausbeute 2,8 g. Aus verdünntem Alkohol krystallisieren glänzende farblose Nadeln vom Smp. 184 185°, leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther.

Die Substanz kann auch ohne Isolierung des zuvor beschriebenen Nitrokörper-Sulfates direkt erhalten werden, wenn man die

[1]) *Ruggli, Bussemaker, Müller* und *Staub*, Helv. **18**, 1388 (1935).

aus 5 g Phenylen-di-äthylamin-sulfat erhaltene Nitrierungsmasse auf 200 g Eis giesst und vorsichtig mit 10-proz. Natronlauge neutralisiert. Sowie sich eine leichte Trübung bemerkbar macht und die Farbe nach Gelborange umschlägt, werden 3 g Benzoylchlorid zugesetzt und unter Rühren oder Schütteln mit 10 cm³ 20-proz. Natronlauge alkalisch gemacht. Die ausgeschiedene weisse Substanz wird nach zwei Stunden abgesaugt und wie oben gereinigt.

4,274 mg Subst. gaben 10,852 mg CO_2 und 2,036 mg H_2O
2,670 mg Subst. gaben 0,237 cm³ N_2 (21°, 734 mm)
$C_{24}H_{23}O_4N_3$ Ber. C 69,05 H 5,50 N 10,10%
Gef. „ 69,25 „ 5,35 „ 10,10%

Di-benzoylderivat des 2-Amino-phenylen-1, 4-di-äthylamins (XXI).

15 g der beschriebenen Nitroverbindung (XX) wurden in 90 cm³ Essigester, 180 cm³ Alkohol und 30 cm³ Wasser gelöst und mit 30 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* reduziert. Nachdem in 8 Stunden 2,3 Liter Wasserstoff (ber. 2,4 Liter) aufgenommen waren, wurde vom Katalysator abgesaugt und dieser mit 100 cm³ heissem Alkohol ausgewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden bei 20 mm Druck auf die Hälfte abdestilliert, worauf das Amin in beinahe weissen Krystallen auszufallen begann. Nach Erkalten wurde abgesaugt und die Mutterlauge in gleicher Weise bis fast zur Trockne gebracht. Erhalten wurden 11 g Amin in feinen farblosen Nädelchen, leicht löslich in Alkohol und Essigester. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Smp. bei 201°.

5,035 mg Subst. gaben 13,695 mg CO_2 und 2,979 mg H_2O
2,736 mg Subst. gaben 0,270 cm³ N_2 (22°, 730 mm)
$C_{24}H_{25}O_2N_3$ Ber. C 74,40 H 6,45 N 10,85%
Gef. „ 74,20 „ 6,60 „ 10,95%

Versuche zur Benzoylierung der freien Aminogruppe ergaben nur verschmierte Präparate, hingegen gelang die Acetylierung.

Di-benzoylderivat des 2-Acetamino-phenylen-1, 4-di-äthylamins (XXII).

5 g Amin (voriges Präparat) wurden mit 10 cm³ Essigsäureanhydrid übergossen und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Die klare farblose Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem dicken weissen Krystallbrei, der auf Ton abgepresst und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Weisse, ziemlich derbe Krystalle vom Smp. 176°, leicht löslich in Alkohol, Essigester und Eisessig.

6,270 mg Subst. gaben 16,670 mg CO_2 und 3,616 mg H_2O
5,970 mg Subst. gaben 0,520 cm³ N_2 (21°, 731 mm)
$C_{26}H_{27}O_3N_3$ Ber. C 72,73 H 6,30 N 9,77%
Gef. „ 72,50 „ 6,45 „ 9,75%

Di-benzoylderivat des 2-Acetamino-5-nitro-phenylen-1, 4-di-äthylamins (XXIII).

Zur Nitrierung werden 10 g des vorigen Präparates in 40 g auf 15° gekühlte Salpetersäure (d = 1,52) eingetragen, wobei die Tem-

peratur auf -5^0 steigt, um dann wieder auf -15^0 zu fallen. Man lässt noch zwei Stunden in Kältemischung und eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen, wobei die Temperatur auf 20^0 steigt. Beim Aufgiessen auf 400 g Eis scheidet sich der Nitrokörper als gelbe körnige Masse aus, die nach Absaugen mit 20 cm^3 10-proz. Sodalösung verrieben, mit viel Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Auf diese Weise erhält man 10 g hellgelbes Pulver vom Zersp. ca. 150^0, das sich leicht in organischen Lösungsmitteln löste, ohne jedoch zu krystallisieren. Es wurde sofort weiter verarbeitet.

Di-benzoylderivat des 2-Acetamino-5-amino-phenylen-1,4-di-äthylamins.

5 g des soeben beschriebenen Nitrokörpers wurden in 50 cm^3 Essigester, 100 cm^3 Alkohol und 10 cm^3 Wasser mit 10 g Nickelkatalysator reduziert, wobei in sechs Stunden die zur Reduktion der Nitrogruppe erforderlichen 710 cm^3 Wasserstoff aufgenommen wurden. Das vom Katalysator durch Absaugen getrennte Filtrat wurde bei 20 mm Druck zur Trockne eingedampft, wobei eine bräunliche, teilweise verschmierte Kruste zurückblieb. Da sich diese an der Luft rasch unter Dunkelfärbung veränderte, wurde sie durch Acetylierung in krystallisierte Form gebracht.

Acetylderivat (XXIV). Der beschriebene Kolbenrückstand wurde mit 5 g Essigsäure-anhydrid versetzt und auf dem Wasserbad gelinde erwärmt, wobei zunächst Lösung eintrat und sich nach kurzer Zeit das Acetylderivat in bräunlichen Krystallen abschied. Nach Erkalten wurde der Krystallbrei abgesaugt und mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Feine weisse Nädelchen vom unscharfen Smp. 285^0, schwer löslich in Alkohol oder Benzol, gut löslich in heissem Eisessig.

4,530 mg Subst. gaben 11,502 mg CO_2 und 2,462 mg H_2O
4,536 mg Subst. gaben 0,451 cm^3 N_2 (18^0, 742 mm)
$C_{28}H_{30}O_4N_4$ Ber. C 69,12 H 6,15 N 11,53%
Gef. „ 69,25 „ 6,10 „ 11,40%

Teilweise Verseifung: Di-chlorhydrat des 2,5-Di-acetamino-phenylen-1,4-di-äthylamins (XXV).

0,5 g des soeben beschriebenen Di-benzoylderivates des 2,5-Di-acetamino-phenylen-1,4-di-äthylamins (IX) wurden in 30 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad unter Rückfluss zum Sieden erwärmt, worauf man einen mässig starken Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas einleitete. Nach 3—4 Stunden fiel ein rötlich brauner krystalliner Niederschlag aus; nach insgesamt 6 Stunden wurde die Reaktion unterbrochen.

Nach Erkalten wurde die abgesaugte Krystallmasse mehrmals mit absolutem Alkohol gewaschen. Die feinen, schwach rötlich gefärbten Krystalle des Di-chlorhydrates lösen sich leicht mit gelber Farbe in Wasser und zeigen den Zersp. 245—250^0 unter teilweiser Sublimation. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus 20-proz. Salz-

säure stimmte die Analyse nur annähernd, zeigte aber zur Genüge, dass unter alleiniger Abspaltung der beiden Benzoylreste ein Di-chlorhydrat entstanden ist.

$C_{14}H_{22}O_2N_4$, 2 HCl Ber. C 48,90 H 6,82 N 15,98 Cl 20,23%
Gef. „ 48,45 „ 6,45 „ 13,15 „ 20,80%

Totale Verseifung: Tetra-chlorhydrat des 2,5-Diamino-phenylen-1,4-di-äthylamins (XXVI).

Zur völligen Abspaltung aller Acylgruppen wurden 1,3 g Dibenzoylderivat des 2,5-Di-acetamino-phenylen-1,4-di-äthylamins (IX) mit 15 cm³ reiner rauchender Salzsäure ($d = 1{,}19$) im Einschmelzrohr langsam auf 120° erhitzt und drei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten hatte sich ein Krystallbrei gebildet, der nach Verdünnen mit 20 cm³ Wasser abgesaugt wurde. Die verbleibenden grossen Krystalle bestanden aus Benzoesäure, die mehrmals mit wenig Wasser ausgewaschen wurde; sie wog 0,6 g statt der berechneten 0,65 g.

Das Filtrat wurde in offener Schale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und die Krystalle zur Entfernung der restlichen Benzoesäure mehrmals mit Äther angerieben. Es hinterblieben 0,5 g Chlorhydrat als brauner feinkrystalliner Körper, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Das Salz ist in rauchender Salzsäure ziemlich schwer löslich, lässt sich aber aus 20-proz. Salzsäure umkrystallisieren und in feinen grauen silberglänzenden Nädelchen erhalten, die schliesslich mehrmals mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Zersetzungspunkt etwa 300—305° unter teilweiser Sublimation.

3,796 mg Subst. gaben 0,552 cm³ N_2 (25°, 741 mm)
5,766 mg Subst. gaben 9,735 mg AgCl
$C_{10}H_{18}N_4$, 4 HCl Ber. N 16,47 Cl 41,77%
Gef. „ 16,25 „ 41,75%

Ringschluss-Versuche: Das Tetramin-tetra-chlorhydrat ist gegen Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr sehr stabil; nach sechsstündigem Erhitzen auf 200° wurde es noch mit 50% Ausbeute unverändert zurückgewonnen, nach 12-stündigem Erhitzen auf 250° war es jedoch völlig zerstört.

Beim Versuch einer Sublimation im Vakuum konnte kein Sublimat gefasst werden; bei einer Badtemperatur über 310° trat völlige Zersetzung unter Schwarzfärbung ein. Einen besseren Erfolg schien die Vakuumsublimation (10 mm) kleiner Mengen (0,5 g) mit der doppelten Menge Kupferpulver zu ergeben, indem sich beim Erhitzen auf 250° schöne weisse Flocken oder Krusten am gekühlten Rohr absetzten, Ausbeute 0,05 g. Das Sublimat bestand aber zur Hauptsache aus Ammoniumchlorid, doch konnte durch Erwärmen mit etwas Essigsäure-anhydrid und Wegwaschen der Salze mit Wasser eine sehr geringe Menge eines weissen Körpers erhalten werden, der aus Alkohol umkrystallisiert den Smp. 237 –239° zeigte. Seine Analyse stimmt auf keine der erwarteten Verbindungen und weist auf einen unerwartet hohen Sauerstoffgehalt hin.

Gef. C 46,45 H 4,28 N 8,39%

Disulfat des 2,6-Dinitro-phenylen-1,4-di-äthylamins (XXVII).

10 g Disulfat des Phenylen-1,4-di-äthylamins (II) werden in ein auf 80° erwärmtes Gemisch von 20 g Salpetersäure ($d = 1{,}52$) und

20 g konz. Schwefelsäure in kleinen Portionen eingetragen, wobei jedesmal eine sehr heftige Reaktion einsetzt. Durch gelegentliches Eintauchen in Wasser wird verhindert, dass die Temperatur über 100° steigt. Nach beendetem Eintragen erwärmt man noch 10 Minuten auf dem Wasserbad. Nach Erkalten giesst man die Lösung auf 20 g Eis, wobei sich der Dinitrokörper als Sulfat in feinen weissen Nädelchen ausscheidet. (Mit mehr Eis erfolgt Lösung.) Die abgesaugten Krystalle werden mehrmals mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet; Ausbeute 7 g. (Das Filtrat ergibt bei alkalischer Benzoylierung geringe Mengen des folgenden Di-benzoylderivates.) Das Sulfat des Dinitrokörpers wird durch Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol in schönen, beinahe farblosen Nadeln erhalten, die sich bei 250° dunkel färben, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

4,032 mg Subst. gaben 0,452 cm³ N_2 (18,5°, 736 mm)
$C_{10}H_{14}O_4N_4$, 2 H_2SO_4 Ber. N 12,45 Gef. N 12,70%

Di-benzoylderivat des 2,6-Dinitro-phenylen-1,4-di-äthylamins (XXVIII).

7 g Sulfat des Dinitrokörpers werden in 200 cm³ Wasser gelöst und im Kältegemisch unter Rühren mit der Turbine mit 6 g Benzoylchlorid versetzt. Dann tropft man vorsichtig 10-proz. Natronlauge hinzu, wobei anfangs jeder Tropfen eine rasch vorübergehende Orangefärbung hervorruft. Das zunächst harzig abgeschiedene Dibenzoylderivat erstarrt nach drei Stunden weiteren Rührens in Kältemischung zu einer hellgelben körnigen Masse, die nach Absaugen und wiederholtem Auswaschen mit Wasser auf Ton getrocknet wird. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in hellgelben bis farblosen Nädelchen, leichtlöslich in Alkohol, Benzol, Aceton und andern organischen Lösungsmitteln. Ausbeute 8 g, Smp. 216—218°.

3,672 mg Subst. gaben 8,399 mg CO_2 und 1,546 mg H_2O
2,614 mg Subst. gaben 0,283 cm³ N_2 (20°, 732 mm)
$C_{24}H_{22}O_6N_4$ Ber. C 62,34 H 4,76 N 12,12%
Gef. „ 62,35 „ 4,80 „ 12,15%

1,4-Di-(benzoylamino-äthyl)-2,6-diamino-benzol (XXIX).

10 g der soeben beschriebenen Dinitroverbindung wurden in 100 cm³ Alkohol, 50 cm³ Essigester und 10 cm³ Wasser mit 15 g Nickelkatalysator reduziert, wobei in sechs Stunden 3,4 Liter Wasserstoff aufgenommen wurden (ber. 3,6 Liter). Nach Absaugen wurde der Katalysator dreimal mit je 10 cm³ heissem Alkohol ausgewaschen. Die vereinigten ziemlich dunklen Filtrate wurden bei 20 mm Druck abdestilliert und der bräunliche Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt 6 g feine verfilzte Nädelchen vom Smp. 214°, die sich an der Luft rasch dunkelbraun färbten und daher sofort acetyliert wurden.

1,4-Di-(benzoylamino-äthyl)-2,6-di-acetamino-benzol (XXX).

Das vorige Präparat wird direkt nach Abdestillieren des Lösungsmittels mit 5 g Essigsäure-anhydrid versetzt und einige Minuten gelinde erwärmt, worauf beim Erkalten das Di-acetylderivat auskrystallisiert. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in feinen weissen Nädelchen vom Smp. 268—270°.

3,180 mg Subst. gaben 8,042 mg CO_2 und 1,888 mg H_2O
3,360 mg Subst. gaben 0,320 cm³ N_2 (18°, 741 mm)
$C_{28}H_{30}O_4N_4$ Ber. C 69,12 H 6,20 N 11,53%
Gef. „ 69,00 „ 6,60 „ 11,80%

Die Substanz unterscheidet sich vom isomeren „p-Derivat" (XXIV) nicht nur durch Schmelzpunkt und Mischprobe (Misch-Smp. 258° unscharf), sondern auch dadurch, dass ihre Lösungen in Eisessig oder 50-proz. Essigsäure nicht krystallisieren, sondern beim Erkalten zu einer gallertigen Masse erstarren; in sehr verdünnter Lösung bilden sich Flocken. Zum Umkrystallisieren ist daher hier nur Alkohol geeignet.

Verseifung: Tetra-chlorhydrat des 2,6-Diamino-phenylen-1,4-di-äthylamins (XXXI).

5 g des vorigen Präparates werden mit 20 cm³ reiner rauchender Salzsäure ($d = 1{,}19$) im Einschmelzrohr langsam auf 120° erhitzt und vier Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Erkalten versetzt man die tiefrot gefärbte Lösung mit 50 cm³ Wasser, wobei die schön krystallisierte Benzoesäure grösstenteils ungelöst bleibt. Sie wird abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Durch Eindampfen der Filtrate auf dem Wasserbad bis zur Trockne erhält man 3,5 g rohes Chlorhydrat, das aus einer Mischung von drei Teilen reiner rauchender Salzsäure und fünf Teilen Alkohol umkrystallisiert wird. Rötlich gefärbte feine Nädelchen, die bei 275° unter Zersetzung schmelzen.

4,913 mg Subst. gaben 0,702 cm³ N_2 (19°, 740 mm)
2,911 mg Subst. gaben 4,926 mg AgCl
$C_{10}H_{18}N_4$, 4 HCl Ber. N 16,47 Cl 41,77%
Gef. „ 16,20 „ 41,85%

Die Ringschlussversuche wurden in ähnlicher Weise wie beim Isomeren ausgeführt und ergaben bei der Destillation mit Kupferpulver im Vakuum zwischen 180 und 250° fast nur Ammoniumchlorid. Der schwarze kupferhaltige Rückstand schien nur verkohlte Substanz zu enthalten und gab beim Behandeln mit Lösungsmitteln keine brauchbaren Stoffe.

Kondensation von p-Xylylen-dicyanid mit p-Nitroso-dimethylanilin (XXXII).

5 g p-Xylylen-dicyanid wurden in 40 cm³ Alkohol gelöst und mit 13 g Nitroso-dimethylanilin in 40 cm³ Alkohol versetzt. Man

erwärmte zum Sieden und gab darauf tropfenweise 1 cm^3 30-proz. Natronlauge hinzu. Bei jedem Tropfen erfolgte eine heftige Reaktion unter Dunkelfärbung, und bald erstarrte die Masse zu einem violettschwarzen Krystallbrei, der nach Erkalten abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Ausbeute 13 g.

Die glänzenden schwarzvioletten Kryställchen sind wenig löslich in Alkohol, löslich in Aceton oder Dioxan mit weinroter Farbe, in Nitrobenzol mit tiefvioletter Farbe. Aus heissem Dioxan erhält man feine schwarze Nädelchen, aus Nitrobenzol derbe Blättchen, die in der Aufsicht schwarz, in der Durchsicht (Mikroskop) weinrot erscheinen; Smp. 240°.

3,527 mg Subst. gaben 9,627 mg CO_2 und 1,797 mg H_2O
4,727 mg Subst. gaben 0,843 cm^3 N_2 (23°, 736 mm)
$C_{26}H_{24}N_6$ Ber. C 74,30 H 5,70 N 20,00%
Gef. „ 74,45 „ 5,65 „ 19,90%

Die Spaltung mit wässrigen Mineralsäuren ergab in der Kälte oder Wärme unter Blausäureentwicklung nur Terephtalsäure. Ein Versuch, die Cyangruppe mit alkoholischem Chlorwasserstoff direkt zu verestern, führte zum Terephtalsäure-diäthylester.

Aufarbeitung des polymeren p-Xylylen-dicyanids zu Terephtalsäure.

Wie schon frühere Autoren feststellten, entsteht beim Umsatz von ω, ω'-Dibrom-p-xylol mit Kaliumcyanid neben dem normalen in der vorliegenden Arbeit benötigten Dicyanid $NC \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ in grosser Menge (50—60%) eine amorphe polymere Substanz, die nach *Titley*[1]) stickstoff-frei sein soll, in unserem Falle aber auch nach gutem Auskochen reichlich Stickstoff enthielt. Der als braunes Harz beschriebene Körper wurde von uns in schönen gelben Flocken erhalten, unlöslich in sämtlichen Lösungsmitteln ausser konz. Schwefelsäure. Um die in grossen Mengen angesammelte Substanz nutzbar zu machen, versuchten wir zuerst die Alkalischmelze, die ein schwer trennbares Gemisch verschiedener Säuren ergab. Besser bewährte sich die Oxydation zu Terephtalsäure.

100 g „polymeres Cyanid" wurden in 750 cm^3 10-proz. Sodalösung suspendiert und zum Sieden erhitzt. Unter starkem Rühren trug man in drei Stunden ungefähr 260 g gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen ein, bis die Farbe längere Zeit bestehen blieb. Die heiss vom Braunstein abgesaugte Lösung wurde noch warm mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei 80—85 g Terephtalsäure als weisser feiner Niederschlag ausfielen und in der üblichen Weise gereinigt wurden.

[1]) Soc. **1926**, I. 515.

Curriculum vitae.

Ich, Wilhelm Müller, wurde am 10. Januar 1910 in Arosa geboren als Sohn des Jakob Wilh. Müller aus Wil (St. Gallen) und seiner Gattin Elisa Müller, geb. Oberrauch, aus Davos.

Ich besuchte die Primarschulen in Arosa und Davos und die Sekundarschulen in Davos und Schiers. Nach Erfüllung der Schulpflicht verbrachte ich ein Jahr als landw. Volontär in Bozen (Südtirol) und besuchte dann die landwirtschaftliche Schule Rütti bei Bern. Die Vorbereitungen zur Maturitätsprüfung, die ich im Herbst 1930 in Zürich bestand, traf ich im Privatinstitut Tschulock in Zürich. Im Oktober desselben Jahres immatrikulierte ich mich an der Universität Basel. Bis Ende Wintersemester 1932 arbeitete ich an der anorganischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und von da an bis Ende Sommersemester 1934 beschäftigte ich mich mit organischen Arbeiten unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Von den Nebenfachexamina bestand ich dasjenige in Botanik am 30. Juni 1932, dasjenige in Physik am 30. Januar 1936 und dasjenige in Physikalischer Chemie am 10. Juli 1936.

Die vorliegende Arbeit wurde mir von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli im November 1934 zugeteilt und wurde im März 1937 beendet.

Im Verlaufe meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, P. Buchner, F. Bürki, E. Erlenmeyer, Fr. Fichter, H. O. L. Fischer, R. Flatt, M. Geiger, A. Hagenbach, E. Miescher, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, W. Vischer und M. Wehrli.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken. Zu grösstem Danke bin ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, verpflichtet für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen.